

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-306636

(P2003-306636A)

(43)公開日 平成15年10月31日 (2003.10.31)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 9 D 163/00
C 0 8 G 59/14
C 0 9 D 5/08
5/44
161/06

F I
C 0 9 D 163/00
C 0 8 G 59/14
C 0 9 D 5/08
5/44
161/06

マーク⁷ (参考)
4 J 0 3 6
4 J 0 3 8
A

審査請求 未請求 請求項の数21 OL (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2003-30760(P2003-30760)
(22)出願日 平成15年2月7日 (2003.2.7)
(31)優先権主張番号 特願2002-38082(P2002-38082)
(32)優先日 平成14年2月15日 (2002.2.15)
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000001409
関西ペイント株式会社
兵庫県尼崎市神崎町33番1号
(72)発明者 西口 滋湖
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内
(72)発明者 澤田 英典
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内
(74)代理人 100060782
弁理士 小田島 平吉 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カチオン性塗料組成物

(57)【要約】

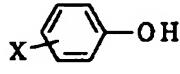
【課題】 つきまわり性、防錆鋼板に対する電着塗装適性、防食性などの性能に優れた硬化塗膜を形成しうるカチオン電着塗料組成物を提供すること。

【解決手段】 エポキシ当量180～2,500のエポキシ樹脂に、アルキルフェノール類及び／又はカルボン酸類；キシレンホルムアルデヒド樹脂；及びアミノ基含有化合物を反応させることにより得られるキシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂をビヒクル成分として含有するカチオン性塗料組成物。

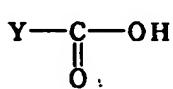
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) エポキシ当量が180~2,500のエポキシ樹脂に、
 (b) 下記式(1)のフェノール類及び下記式(2)
 のカルボン酸類よりなる群から選ばれる酸性化合物、

【化1】



(1)



(2)

式中、

Xは水素原子又は場合により-OH、-OR、-SH及び-SRよりなる群から選ばれる置換基を有していてもよい炭素原子数1~15の炭化水素基を表わし、Yは場合により-OH、-OR、-SH及び-SRよりなる群から選ばれる置換基を有していてもよい炭素原子数1~15の炭化水素基を表わし、ここで、Rはアルキル基を表わす。

(c) キシレンホルムアルデヒド樹脂、及び

(d) アミノ基含有化合物を反応させることにより得られるキシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂をビヒクル成分として含有することを特徴とするカチオン性塗料組成物。

【請求項2】 エポキシ樹脂(a)が、ポリフェノール化合物とエビハロヒドリンとの反応により得られるものである請求項1記載のカチオン性塗料組成物。

【請求項3】 ポリフェノール化合物がビスフェノールAである請求項2記載のカチオン性塗料組成物。

【請求項4】 エポキシ樹脂(a)が200~2,000の範囲内のエポキシ当量を有するものである請求項1~3のいずれかに記載のカチオン性塗料組成物。

【請求項5】 酸性化合物(b)としての式(1)のフェノール類がアルキルフェノールである請求項1~4のいずれかに記載のカチオン性塗料組成物。

【請求項6】 酸性化合物(b)としての式(2)のカルボン酸類が酢酸、プロピオン酸、酪酸、オレイン酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸、ジメチロール吉草酸及び安息香酸よりなる群から選ばれる請求項1~4のいずれかに記載のカチオン性塗料組成物。

【請求項7】 キシレンホルムアルデヒド樹脂(c)がフェノール性水酸基を有する請求項1~6のいずれかに記載のカチオン性塗料組成物。

【請求項8】 キシレンホルムアルデヒド樹脂(c)がキシレン、ホルムアルデヒド及びフェノール類を酸性触媒の存在下で縮合反応させて得られるものである請求項1~7のいずれかに記載のカチオン性塗料組成物。

【請求項9】 キシレンホルムアルデヒド樹脂(c)がキシレンホルムアルデヒド樹脂とフェノール類を酸性触媒の存在下で反応させて得られるものである請求項1~

7のいずれかに記載のカチオン性塗料組成物。

【請求項10】 キシレンホルムアルデヒド樹脂(c)が100~50,000の範囲内のフェノール性水酸基当量を有するものである請求項1~9のいずれかに記載のカチオン性塗料組成物。

【請求項11】 フェノール類がフェノール及びクレゾール類よりなる群から選ばれる請求項8又は9に記載のカチオン性塗料組成物。

【請求項12】 キシレンホルムアルデヒド樹脂(c)が20~50,000センチポイズ(25°C)の範囲内の粘度を有するものである請求項1~11のいずれかに記載のカチオン性塗料組成物。

【請求項13】 キシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂が、エポキシ樹脂(a)に酸性化合物(b)を反応させた後、キシレンホルムアルデヒド樹脂(c)及びアミノ基含有化合物(d)を同時に反応させることにより得られたものである請求項1~12のいずれかに記載のカチオン性塗料組成物。

【請求項14】 キシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂が、エポキシ樹脂(a)、酸性化合物(b)、キシレンホルムアルデヒド樹脂(c)及びアミノ基含有化合物(d)の合計固形分重量を基準にして、エポキシ樹脂(a)を45~85重量%、酸性化合物(b)を0.5~15重量%、キシレンホルムアルデヒド樹脂(c)を5~40重量%及びアミノ基含有化合物(d)を5~25重量%の割合で反応させてなるものである請求項1~13のいずれかに記載のカチオン性塗料組成物。

【請求項15】 キシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂が30~50mgKOH/gの範囲内のアミン価を有する請求項1~14のいずれかに記載のカチオン性塗料組成物。

【請求項16】 ブロックポリイソシアネート架橋剤をさらに含有する請求項1~15のいずれかに記載のカチオン性塗料組成物。

【請求項17】 キシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂とブロックポリイソシアネート架橋剤の合計固形分重量を基準にして、ブロックポリイソシアネート架橋剤を10~45重量%の範囲内で含有する請求項16記載のカチオン性塗料組成物。

【請求項18】 防錆剤としてのビスマス化合物をさらに含有する請求項1~17のいずれかに記載のカチオン性塗料組成物。

【請求項19】 請求項1~18のいずれかに記載のカチオン性塗料組成物を含んでなるカチオン電着浴。

【請求項20】 請求項1~18のいずれかに記載のカチオン性塗料組成物を用いることを特徴とするカチオン電着塗装方法。

【請求項21】 請求項1~18のいずれかに記載のカチオン性塗料組成物を用いて塗装された物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

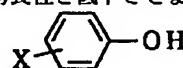
【発明の属する技術分野】本発明はカチオン性塗料組成物に関し、さらに詳しくは、つきまわり性、防錆鋼板に対する電着塗装適性、防食性などの性能に優れた硬化塗膜を形成し得るカチオン電着塗料組成物に関する。

【0002】

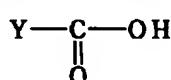
【従来の技術及び課題】カチオン電着塗料組成物は、主に電着塗料として自動車下塗り用を始め幅広い用途に使用されており、従来から種々の特性を有するものが開発されている。例えば、カチオン電着塗料組成物として、水溶性基としてアミノ基及び/または第4級アンモニウム塩基を含有するエポキシ樹脂をポリアミド、ポリエステル、ポリエーテルなどの可塑剤で内部可塑化したものを基体樹脂として含有する、防食性に優れ、防錆用鋼板に対する電着塗装適性や密着性が良好なカチオン電着塗料組成物が提案されているが、このカチオン電着塗料組成物には、防錆顔料として、例えば、クロム酸鉛、塩基性ケイ酸鉛、クロム酸ストロンチウムなどの鉛化合物やクロム化合物が配合されている。しかし、近年、公害問題の点から、鉛化合物やクロム化合物のような有害性のある化合物の使用は制限されており、鉛化合物やクロム化合物を配合しなくても防食性に優れているカチオン性塗料組成物の開発が強く望まれている。

【0003】可塑剤で内部可塑化されたエポキシ樹脂は、塗膜の防食性を低下させる傾向があるため、基体樹脂として、可塑変性剤を含有しないエポキシ樹脂を使用することにより防食性を向上させることが考えられるが、未可塑化エポキシ樹脂を用いた塗料組成物は、防錆用鋼板に対する電着塗装適性が低下するという問題がある。

【0004】また、塗膜の防食性を低下させない可塑剤*



(1)



(2)

【0009】式中、Xは水素原子又は場合により-OH、-OR、-SH及び-SRよりなる群から選ばれる置換基を有していてもよい炭素原子数1～15の炭化水素基を表わし、Yは場合により-OH、-OR、-SH及び-SRよりなる群から選ばれる置換基を有していてもよい炭素原子数1～15の炭化水素基を表わし、ここで、Rはアルキル基を表わす、(c) キシレンホルムアルデヒド樹脂、及び(d) アミノ基含有化合物を反応させることにより得られるキシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂をビヒクル成分として含有することを特徴とするカチオン性塗料組成物が提供される。

【0010】以下、本発明により提供されるカチオン性

*として、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリウレタンポリオール、アクリルポリオール等のポリオール樹脂；ポリブタジエン、ポリエチレン等のポリオレフィン等をエポキシ樹脂に配合することも提案されているが、これらの材料はエポキシ樹脂との相溶性が十分でなく、防錆鋼板に対する電着塗装適性などの向上にはあまり効果がないばかりか、多量に配合すると塗膜の防食性を低下させるなどの問題がある。

【0005】一方、カチオン電着塗料組成物に対して10は、自動車車体の袋部（ロッカー、サイドシル、ピラー）等の防錆対策としてつきまわり性が要求されている。特に最近、自動車の安全水準のレベルアップからロッカー部やサイドシル内に補強材を入れるなど、ボディ構造が複雑になり、カチオン電着塗料組成物に対しては、よりいっそうのつきまわり性が要求されている。そのため、高つきまわり性を有し、しかも防食性及び防錆鋼板に対する電着塗装適性に優れたカチオン電着塗料組成物を開発することが要求されている。

【0006】20【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の如き要望に応えるべく鋭意研究を重ねた結果、今回、カチオン電着塗料中に、或る種の特定のキシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂を配合することにより、高つきまわり性を有し、しかも防錆鋼板に対する電着塗装適性及び防食性に優れたカチオン電着塗料組成物が得られることを見出した。

【0007】かくして、本発明によれば、(a) エポキシ当量が180～2,500のエポキシ樹脂に、(b) 下記式(1)のフェノール類及び下記式(2)のカルボン酸類よりなる群から選ばれる酸性化合物、30

【0008】
【化2】

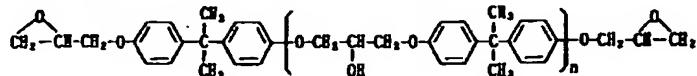
※塗料組成物について、さらに詳細に説明する。

【0011】40【発明の実施の形態】(a) エポキシ樹脂：本発明に従うキシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂の主骨格となるエポキシ樹脂(a)としては、エポキシ当量が180～2,500、好ましくは200～2,000、さらに好ましくは400～1,500の範囲内にあり、また、一般に、少なくとも200、好ましくは400～4,000、さらに好ましくは800～2,500の範囲内の数平均分子量を有するものが適している。エポキシ樹脂のエポキシ当量が180未満であると、形成されるカチオン性塗料組成物の防食性やつきまわり性が悪くなり、逆に2,500を越えると防錆

鋼板(亜鉛メッキ鋼板)の電着塗装性が著しく低下する。

【0012】そのようなエポキシ樹脂(a)としては、塗膜の防食性等の観点から、ポリフェノール化合物とエビハロヒドリン、例えばエピクロルヒドリンとの反応によって得られるものが好ましい。

【0013】該ボリエポキシド化合物の形成のために用い得るポリフェノール化合物としては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2,2-プロパン(ビスフェノールA)、4,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン(ビスフェノールF)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1*



ここでn=1~3

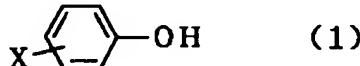
【0016】で示されるものが好適である。

【0017】かかるエポキシ樹脂の市販品としては、例えば、ジャパンエポキシレジン(株)からエピコート828EL、同1002、同1004、同1007なる商品名で販売されているものが挙げられる。

(b) 酸性化合物: 本発明に従い上記エポキシ樹脂(a)に反応せしめられる酸性化合物は、下記式(1)

【0018】

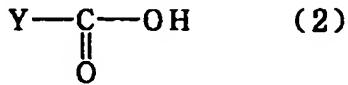
【化4】



【0019】式中、Xは水素原子又は場合により-OH、-OR、-SH及び-SRよりなる群から選ばれる置換基を有していてもよい炭素原子数1~15の炭化水素基を表わし、ここで、Rはアルキル基を表わす、で示されるフェノール類及び下記式(2)

【0020】

【化5】



【0021】式中、Yは場合により-OH、-OR、-SH及び-SRよりなる群から選ばれる置換基を有していてもよい炭素原子数1~15の炭化水素基を表わし、ここで、Rはアルキル基を表わす、で示されるカルボン酸類よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である。

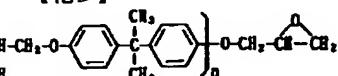
【0022】上記式(1)において、Xで表わされる炭素原子数1~15の炭化水素基は直鎖状、分岐鎖状もしくは環状であることができ、中でも、例えば、メチル、エチル、n-ブロビル、イソブロビル、n-ブチル、t-ブチル、ノル基などの炭素原子数1~15、※50

*-エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-イソブタン、ビス(4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル)-2,2-プロパン、ビス(2-ヒドロキシナフチル)メタン、テトラ(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,2,2-エタン、4,4-ジヒドロキシジフェニルスルホン、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等を挙げることができる。

【0014】また、ポリフェノール化合物とエピクロルヒドリンとの反応によって得られるエポキシ樹脂としては、中でも、ビスフェノールAから誘導される下記式

【0015】

【化3】



※特に1~12のアルキル基が好適である。これらの基は場合により水酸基(-OH)、アルコキシ基(-OR)、メルカプト基(-SH)及びアルキルチオ基(-SR)よりなる群から選ばれる基により置換されていてもよい。

【0023】しかし、上記式(1)のフェノール類の具体例としては、例えば、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、パラ-tert-ブチルフェノール、ノルフェノールなどが挙げられ、特にアルキルフェノールが好適である。

【0024】また、上記式(2)において、Yで表わされる炭素原子数1~15の炭化水素基は直鎖状、分岐鎖状もしくは環状であることができ、具体的には、例えば、メチル、エチル、n-ブロビル、イソブロビル、n-ブチル、ノル基などのアルキル基；ビニル、オレイル基などのアルケニル基；フェニル基のようなアリール基などが含まれる。これらの基は場合により水酸基、アルコキシ基、メルカプト基及びアルキルチオ基よりなる群から選ばれる少なくとも1個、好ましくは1~3個の基により置換されていてもよい。かかる基で置換された炭化水素基としては、例えば、1-ヒドロキシエチル、1,1-ジメチロールエチル、1,1-ジメチロールプロビル、3,4,5-トリヒドロキシフェニル基などが挙げられる。

【0025】しかし、上記式(2)のカルボン酸類としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、脂肪酸、吉草酸、アクリル酸、オレイン酸、グリコール酸、グリセリン酸、乳酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール脂肪酸、ジメチロール吉草酸、安息香酸、没食子酸などが挙げられ、中でも、酢酸、プロピオン酸、脂肪酸、オレイン酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール脂肪酸、ジメチロール吉草酸、安息香酸が好適である。

(c) キシレンホルムアルデヒド樹脂: 本発明におい

て、キシレンホルムアルデヒド樹脂(c)は、上記エポキシ樹脂(a)の内部可塑化(変性)に役立つものであり、例えば、キシレン、ホルムアルデヒド、及び場合によりフェノール類を酸性触媒の存在下に縮合反応させることにより製造することができる。

【0026】上記のホルムアルデヒドとしては、工業的に入手容易なホルマリン、パラホルムアルデヒド、トリオキサン等のホルムアルデヒドを発生する化合物などを例示することができる。なお、本明細書において、パラホルムアルデヒド、トリオキサン等の重合体を用いる場合、その配合量は、ホルムアルデヒド1分子を基準に規定するものとする。

【0027】さらに、上記のフェノール類には2個又は3個の反応サイトを持つ1価もしくは2価のフェノール性化合物が含まれ、具体的には、例えば、フェノール、クレゾール類、パラーオクチルフェノール、ノニルフェノール、ビスフェノールプロパン、ビスフェノールメタン、レゾルシン、ピロカテコール、ハイドロキノン、パラ-tert-ブチルフェノール、ビスフェノールスルホン、ビスフェノールエーテル、パラ-フェニルフェノール等が挙げられ、これらはそれ自身で又は2種以上の組合させて用いることができる。この中では特にフェノール、クレゾール類が好適である。

【0028】以上に述べたキシレン、ホルムアルデヒド、及び場合によりフェノール類の縮合反応に使用される酸性触媒としては、例えば、硫酸、塩酸、パラトルエンスルホン酸、シュウ酸等が挙げられるが、一般的には、特に硫酸が好適である。その使用量は、通常、ホルムアルデヒド水溶液中の水により希釈されるので、水溶液中の濃度として10~50重量%の範囲内とすることができる。

【0029】縮合反応は、例えば、反応系に存在するキシレン、フェノール類、水、ホルマリン等が還流する温度、通常、約80~約100°Cの温度に加熱することにより行うことができ、通常、2~6時間程度で終了させることができる。

【0030】上記の条件下に、キシレンとホルムアルデヒド、及び場合により且つ好ましくはさらにフェノール類を酸性触媒の存在下で加熱反応させることによって、キシレンホルムアルデヒド樹脂を得ることができる。キシレンホルムアルデヒド樹脂は、予め製造されたキシレンホルムアルデヒド樹脂とフェノール類を酸性触媒の存在下で反応させることによっても得ることができる。

【0031】かくして得られるキシレンホルムアルデヒド樹脂は、エポキシ基と反応しうるフェノール性水酸基を有していることが好ましく、一般に20~50,000センチポイズ(25°C)、好ましくは30~15,000センチポイズ(25°C)の範囲内の粘度を有することができ、そして一般に100~50,000、特に200~10,000の範囲内のフェノール性水酸基当量

を有していることが好ましい。

(d) アミノ基含有化合物：本発明において、前記エポキシ樹脂(a)に反応せしめられるアミノ基含有化合物(d)は、エポキシ樹脂基体にアミノ基を導入して、該エポキシ樹脂をカチオン化するためのカチオン性付与成分であり、エポキシ基と反応する活性水素を少なくとも1個含有するものが用いられる。

【0032】そのような目的で使用されるアミノ基含有化合物としては、例えば、モノメチルアミン、ジメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、モノブチルアミン、ジブチルアミンなどのモノーもしくはジーアルキルアミン；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノ(2-ヒドロキシプロピル)アミン、ジ(2-ヒドロキシプロピル)アミン、トリ(2-ヒドロキシプロピル)アミン、モノメチルアミノエタノール、モノエチルアミノエタノールなどのアルカノールアミン；エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、テトラエチレンベンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどのアルキレンポリアミン及びこれらのポリアミンのケチミン化物；エチレンイミン、プロピレンイミンなどのアルキレンイミン；ビペラジン、モルホリン、ビラジンなどの環状アミンなどが挙げられる。

キシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂：本発明の塗料組成物においてビヒクルとして使用されるキシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂は、前記のエポキシ樹脂(a)に、酸性化合物(b)、キシレンホルムアルデヒド樹脂(c)及びアミノ基含有化合物(d)をそれ自体既知の方法で反応させることにより製造することができる。エポキシ樹脂(a)に対する酸性化合物(b)、キシレンホルムアルデヒド樹脂(c)及びアミノ基含有化合物(d)の反応は任意の順序で行うことができるが、一般には、エポキシ樹脂(a)に対して、まず、酸性化合物(b)を反応させ、その反応生成物に、キシレンホルムアルデヒド樹脂(c)及びアミノ基含有化合物(d)を同時に付加反応させるのが好適である。

【0033】エポキシ樹脂(a)と酸性化合物(b)との反応は、通常、適当な溶媒中で、場合により触媒の存在下に、約60~約250°C、好ましくは約70~約200°Cの温度で1~25時間程度、好ましくは1~12時間程度行うことができる。上記の溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサンなどの炭化水素系；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトンなどのケトン系；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド系；メタノール、エタノール、n-ブ

ロパノール、isopropanolなどのアルコール系；あるいはこれらの混合物などが挙げられ、また、適宜用いられる触媒としては、例えば、テトラブトキシチタン、テトラプロポキシチタン等のチタン化合物；オクチル酸錫、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ラウレート等の有機錫化合物；塩化第1錫などの金属化合物；有機アミン化合物などが挙げられる。

【0034】かくして、エポキシ樹脂(a)の骨格に酸性化合物(b)が付加した反応生成物が得られる。

【0035】この反応生成物に対するキシレンホルムアルデヒド樹脂(c)及びアミノ基含有化合物(d)の付加反応は、通常、上記の如き適当な溶媒中で、約80～約170℃、好ましくは約90～約150℃の温度で1～6時間程度、好ましくは1～5時間程度行うことができる。

【0036】上記の反応における各反応成分の使用割合は、厳密に制限されるものではなく、塗料組成物の用途等に応じて適宜変えることができるが、エポキシ樹脂(a)、酸性化合物(b)、キシレンホルムアルデヒド樹脂(c)及びアミノ基含有化合物(d)の4成分の合計固形分重量を基準にして以下の範囲内が適当である。
エポキシ樹脂(a)：一般に45～85重量%、好ましくは50～80重量%。
酸性化合物(b)：一般に0.5～1.5重量%、好ましくは1～10重量%。
キシレンホルムアル(c)：一般に5～40重量%、好ましくは7～30重量デヒド樹脂%、
アミノ基含有化合物(d)：一般に5～25重量%、好ましくは6～19重量%。

【0037】かくして製造されるキシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂は、通常、30～50mg KOH/g、好ましくは32～50mg KOH/gの範囲内のアミン価を有することができる。

カチオン性塗料組成物：本発明により提供されるカチオン性塗料組成物は、上記の如くして製造されるキシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂をビヒクリとして含有するものであり、水性塗料、特に電着塗料において好適に使用される。

【0038】本発明に従うキシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂は、例えば、ブロックポリイソシアネート、メラミン樹脂などの架橋剤、特にブロックポリイソシアネート架橋剤と組合わせて使用することにより、熱硬化性のカチオン性塗料組成物を調製することができる。

【0039】上記のブロックポリイソシアネート架橋剤は、ポリイソシアネート化合物とイソシアネートブロック剤とのほぼ化学量論量での付加反応生成物である。ここで使用されるポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシ

アネート、フェニレンジイソシアネート、ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートなどの芳香族、脂環族又は脂肪族のポリイソシアネート化合物；これらのポリイソシアネート化合物の環化重合体、イソシアネート・ピュレット体；これらのイソシアネート化合物の過剰量にエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ヒマシ油などの低分子活性水素含有化合物を反応させて得られる末端イソシアネート含有化合物などが挙げられる。これらは1種で又は2種以上混合して使用することができる。

【0040】これらの内、特に、芳香族ジイソシアネート、なかでもクルドMD Iが好適である。

【0041】クルドMD Iはジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートとジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネートとポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートとを主成分とする混合物であり、市販品として、コスマネートM-50、同M-200、同M-100、同M-300等(以上、いずれも三井化学社製)；スマッシュル44V10、同44V20、同44V40等(以上、いずれも住化バイエルウレタン社製)；ルプラネットM-12、同M-12S、同M-20、同M-20S等(以上、いずれもドイツ国、BASF社製)；モンデュアMR(LIGHT)等(バイエル社製)などを挙げることができる。

【0042】一方、前記イソシアネートブロック剤は、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基に付加してブロックするものであり、そして付加によって生成するブロックポリイソシアネート化合物は常温においては安定であるが、塗膜の焼付け温度(通常約100～約200℃)に加热した際、ブロック剤が解離して遊離のイソシアネート基を再生しうるものであることが望ましい。このような要件を満たすブロック剤としては、例えば、ε-カプロラクタム、γ-ブチロラクタムなどのラクタム系化合物；メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサンオキシムなどのオキシム系化合物；フェノール、パラ-テーブチルフェノール、クレゾールなどのフェノール系化合物；n-ブタノール、2-エチルヘキサンなどの脂肪族アルコール類；フェニルカルビノール、メチルフェニルカルビノールなどの芳香族アルキルアルコール類；エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルなどのエーテルアルコール系化合物等を挙げることができる。

【0043】これらのブロック剤の他に、互いに反応性の異なる2個の水酸基を有する分子量76～150のジオール(1)及び分子量106～500のカルボキシル

11

基含有ジオール(2)をブロック剤として用いることができる。上記のジオール(1)は、反応性の異なる2個の水酸基、例えば、1級水酸基と2級水酸基、1級水酸基と3級水酸基、2級水酸基と3級水酸基との組み合わせの2個の水酸基を有し且つ76～150の分子量を有するものであり、例えば、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、3-メチル-1,2-ブタンジオール、1,2-ベンタンジオール、1,4-ベンタンジオール、3-メチル-4,3-ベンタンジオール、3-メチル-4,5-ベンタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ベンタンジオール、1,5-ヘキサンジオール、1,4-ヘキサンジオールなどの反応性の異なる2個の水酸基を有するジオール類等を挙げることができる。なかでもプロピレングリコールがブロック化ポリイシアネートの反応性、加熱減量の低減、塗料の貯蔵安定性などの観点から好適である。これらのジオール(1)は、通常、反応性の高いほうの水酸基からイソシアネート基と反応しイソシアネート基をブロック化する。

【0044】上記のカルボキシル基含有ジオール(2)には、分子量106～500のカルボキシル基含有ジオールが含まれ、分子中にカルボキシル基を有することによって、低温解離性が向上し低温での硬化性を向上させることができ、特に、硬化触媒として、有機錫化合物を使用した場合に低温での硬化性を大きく向上させることができる。カルボキシル基含有ジオール(2)としては、例えば、2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロールブタン酸、ジメチロール吉草酸、グリセリン酸等を挙げることができる。

【0045】キシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂とブロックポリイソシアネート架橋剤との配合割合は、これら両成分の合計固形分重量を基準にして、キシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂は一般に55～90重量%、好ましくは55～85重量%、さらに好ましくは55～80重量%、そしてブロックポリイソシアネート架橋剤は一般に10～45重量%、好ましくは15～45重量%、さらに好ましくは20～45重量%の範囲内とすることができます。

【0046】上記のキシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂及びブロックポリイソシアネート架橋剤を含有する本発明のカチオン性塗料組成物は、例えば、キシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂及びブロックポリイソシアネート架橋剤を十分に混合した後、通常水性媒体中において、水溶性有機カルボン酸で中和して該エポキシ樹脂を水溶化しないし水分散化することにより調製することができる。中和のための有機カルボン酸としては、特に酢酸、亜酸又はこれらの混合物が好適であり、これらの酸の使用に

12

より、形成される塗料組成物の仕上がり性、つきまわり性、低温硬化性、塗料の安定性が向上する。

【0047】本発明の塗料組成物には、防錆剤としてビスマス化合物を含有せしめることができる。配合しうるビスマス化合物の種類には特に制限はなく、例えば、酸化ビスマス、水酸化ビスマス、塩基性炭酸ビスマス、硝酸ビスマス、ケイ酸ビスマスなどの無機ビスマス化合物が挙げられる。特にこれらの中でも水酸化ビスマスが好ましい。

10 【0048】また、ビスマス化合物として、2種以上の有機酸と上記の如きビスマス化合物とを反応させることによって製造され且つ該有機酸の少なくとも1種は脂肪族ヒドロキシカルボン酸である有機酸ビスマス塩を使用することもできる。該有機酸ビスマス塩の製造に用いする有機酸としては、例えば、グリコール酸、グリセリン酸、乳酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸、ジメチロール吉草酸、酒石酸、リンゴ酸、ヒドロキシマロン酸、ジヒドロキシコハク酸、トリヒドロキシコハク酸、メチルマロン酸、安息香酸、クエン酸などが挙げられる。

20 【0049】上記の無機ビスマス化合物及び有機酸ビスマス塩はそれぞれ単独で使用することができ又は2種以上併用してもよい。

【0050】本発明の塗料組成物におけるこれらのビスマス化合物の含有量は厳密に制限されるものではなく、塗料に要求される性能等に応じて広範囲にわたって変えることができるが、通常、本発明の塗料組成物中の樹脂固形分を基準にして10重量%以下、好ましくは0.05～5重量%の範囲内が適当である。

30 【0051】本発明のカチオン性塗料組成物は、さらに、場合により、硬化触媒として錫化合物を含有することができる。該錫化合物としては、例えば、ジブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイドなどの有機錫化合物；ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジベンゾエート、ジブチル錫ジベンゾエートなどのジアルキル錫の脂肪族または芳香族カルボン酸塩等を挙げることができ、このうち低温硬化性の点からジアルキル錫芳香族カルボン酸塩などが好適である。

40 【0052】本発明の塗料組成物におけるこれらの錫化合物の含有量は、厳密に規定されるものではなく、塗料に要求される性能等に応じて広範囲にわたって変えることができるが、通常、塗料中の樹脂固形分100重量部あたりの錫含有量が0.01～8重量部、好ましくは0.05～5重量部の範囲内になるようにするのが好適である。

【0053】本発明のカチオン性塗料組成物には、さらに必要に応じて、アクリル樹脂のような改質用樹脂、着色顔料、体质顔料、防錆顔料、有機溶剤、顔料分散剤、表面調整剤などの塗料添加物を配合することができる。

50

13

【0054】本発明のカチオン性塗料組成物は、カチオン電着塗装によって所望の基材表面に塗装することができる。電着塗装は、一般には、固形分濃度が約5～約40重量%、好ましくは15～25重量%となるように脱イオン水などで希釈し、さらにpHを5.5～9の範囲内に調整した本発明の塗料組成物からなる電着浴を、通常、浴温約15～約35℃に調整し、負荷電圧100～450Vの条件で行うことができる。

【0055】本発明の塗料組成物を用いて形成される電着塗膜の膜厚は、特に制限されるものではないが、一般的には、硬化塗膜に基づいて10～45μm、特に15～30μmの範囲内が好ましい。また、塗膜の焼き付け温度は、被塗物表面で一般に約120～約200℃、好ましくは約140～約180℃の範囲内の温度が適しており、焼き付け時間は5～60分程度、好ましくは10～30分程度とすることができます。

【0056】本発明のカチオン性塗料組成物は、カチオン電着塗料として好適に使用されるが、それに限られず、溶剤型塗料として静電塗装、ロール塗装等の方法で塗装するための鋼板の防食用プライマーとして使用することもできる。

【0057】また、本発明の塗料組成物は、架橋剤としてポリイソシアネート化合物やメラミン樹脂を使用する2液型常乾塗料や接着剤として使用することもできる。

【0058】本発明のカチオン性塗料組成物は、防食性、防錆用鋼板に対する電着塗装適性、基材との密着性に優れた硬化塗膜を形成するものであり、例えば、自動車車体用、自動車部品用、建設・建築分野などの下塗り塗料として有用である。

【0059】特に、カチオン電着塗料に対しては、自動車車体の袋部（ロッカー、サイドシル、ピラー）等の防錆対策としてつきまわり性が要求されているが、最近の安全水準のレベルアップからロッカー部やサイドシル内に補強材を入れるなど、ボディ構造が複雑になり、よりいっそうのつきまわり性が要求されている。

【0060】本発明のカチオン性塗料組成物は高つきまわり性を有しており、構造が複雑な自動車車体に対しても、優れた電着塗装適性を以て防食性に優れた電着塗膜を形成せしめることができる。

【0061】以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。しかし、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、「部」及び「%」はそれぞれ「重量部」及び「重量%」を示す。

【0062】

【実施例】製造例1 キシレンホルムアルデヒド樹脂1の製造

温度計、還流冷却器、及び攪拌機を備えた内容積2リットルのセパラブルフラスコに50%ホルマリン240g、フェノール55g、98%工業用硫酸101g及びメタキシレン212gを仕込み、84～88℃で4時間

14

反応させる。反応終了後、静置して樹脂相と硫酸水相とを分離した後、樹脂相を3回水洗し、20～30mmHg/120～130℃の条件で20分間未反応メタキシレンをストリッピングして、粘度1050センチポイズ（25℃）のフェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂240gを得た。

製造例2 キシレンホルムアルデヒド樹脂2の製造

製造例1において、フェノール55gの代わりにo-クレゾール55gを用いる以外、製造例1と同様にして、o-クレゾール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂を得た。

製造例3 キシレンホルムアルデヒド樹脂3の製造

製造例1において、フェノール55gの代りにノニルフェノール55gを用いる以外、製造例1と同様にして、ノニルフェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂を得た。

製造例4 キシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂 No. 1

20 フラスコに、エビコート828EL（ジャパンエポキシレジン（株）製、商品名、エポキシ樹脂エポキシ当量190分子量350）1000g、ビスフェノールA400g及びジメチルベンジルアミン0.2gを加え、130℃でエポキシ当量750になるまで反応させた。その中にノニルフェノール120gを加え、130℃でエポキシ当量1000になるまで反応させた。次いで、キシレンホルムアルデヒド樹脂1を200g、ジエタノールアミンを95g及びジエチレントリアミンのケチミン化物を65g加え、120℃で4時間反応させた後、ブチルセロソルブ414gを加え、アミン価40、樹脂固形分80%の樹脂No.1を得た。

製造例5 キシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂 No. 2

製造例4において、キシレンホルムアルデヒド樹脂1の200gの代わりに、製造例2で得たキシレンホルムアルデヒド樹脂2を200g使用する以外は製造例4と同様に操作して、アミン価40、樹脂固形分80%の樹脂No.2を得た。

製造例6 キシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂 No. 3

40 製造例4において、キシレンホルムアルデヒド樹脂1の200gの代わりに、製造例3で得たキシレンホルムアルデヒド樹脂3を200g使用する以外は製造例4と同様に操作して、アミン価40、樹脂固形分80%の樹脂No.3を得た。

製造例7 キシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂 No. 4

フラスコに、エビコート828EL（ジャパンエポキシレジン（株）製、商品名、エポキシ樹脂エポキシ当量190分子量350）1000g、ビスフェノールA400g及びジメチルベンジルアミン0.2gを加え、130℃

15

0°Cでエポキシ当量750になるまで反応させた。その中に安息香酸61gを加え、130°Cでエポキシ当量1000になるまで反応させた。次いでキシレンホルムアルデヒド樹脂1を200g、ジエタノールアミンを95g及びジエチレントリアミンのケチミン化物を65g加え、120°Cで4時間反応させた後、ブチルセロソルブ400gを加え、アミン価41、樹脂固形分80%の樹脂No.4を得た。

製造例8 キシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂 No.5

フラスコに、エピコート828EL（ジャパンエポキシレジン（株）製、商品名、エポキシ樹脂エポキシ当量190分子量350）1000g、ビスフェノールA400g及びジメチルベンジルアミン0.2gを加え、130°Cでエポキシ当量750になるまで反応させた。その中にジメチロールブタン酸74gを加え、130°Cでエポキシ当量1000になるまで反応させた。次いでキシレンホルムアルデヒド樹脂1を200g、ジエタノールアミンを95g及びジエチレントリアミンのケチミン化物を65g加え、120°Cで4時間反応させた後、ブチルセロソルブ400gを加え、アミン価41、樹脂固形分80%の樹脂No.4を得た。

製造例9

フラスコに、エピコート828EL（ジャパンエポキシレジン（株）製、商品名、エポキシ樹脂エポキシ当量190分子量350）1000g、ビスフェノールA400g及びジメチルベンジルアミン0.2gを加え、130°Cでエポキシ当量750になるまで反応させた。次いで、キシレンホルムアルデヒド樹脂1を200g、ジエタノールアミンを140g、ジエチレントリアミンのケチミン化物を65gを加え、120°Cで4時間反応させた後、ブチルセロソルブを400g加え、アミン価56、樹脂固形分80%の樹脂No.5を得た。

製造例10

フラスコに、エピコート828EL（ジャパンエポキシレジン（株）製、商品名、エポキシ樹脂）1010g、ビスフェノールA390g及びジメチルベンジルアミン0.2gを加え、130°Cでエポキシ当量800になるまで反応させた。次に、ジエタノールアミン160g及びジエチレントリアミンのケチミン化物65gを加え、

40

16

120°Cで4時間反応させた後、ブチルセロソルブ35gを加え、アミン価67、樹脂固形分80%の樹脂No.6を得た。

製造例11 ブロック化ポリイソシアネート硬化剤

コスモネットM-200（三井化学製、商品名、クリードMDI）270gにメチルイソブチルケトン46gを加え70°Cに昇温した。次いでジエチレングリコールモノエチルエーテル281gをゆっくり加えた後、90°Cに昇温した。この温度を保ちながら、経時でサンプリングし、赤外吸収スペクトル測定にて未反応のイソシアネートの吸収がなくなったことを確認することにより、固形分90%のブロック化ポリイソシアネート硬化剤を得た。

【0063】カチオン電着用クリアーエマルションの製造

上記製造例4で得られた樹脂No.1 87.5g（樹脂固形分で70g）及び製造例11で得られたポリイソシアネートブロック化硬化剤33.3g（樹脂固形分で30g）、LSN-105（三共有機合成社製、商品名、ジブチル錫ジベンゾエート、固形分40%）2.5g及び10%酢酸15gを混合し、均一に攪拌した後、脱イオン水156gを強く攪拌しながら約15分かけて滴下し、固形分34%のカチオン電着用クリアーエマルション（a）を得た。同様にして下記表1に示すような配合割合で、エマルション（b）、（c）、（d）、（e）を得た。

【0064】さらに、製造例10で得られた樹脂No.6 68.8g（樹脂固形分で55.0g）及び製造例11で得られたポリイソシアネートブロック化硬化剤33.3g（樹脂固形分で30g）、製造例1と同様にして得られたキシレンホルムアルデヒド樹脂1 15g、LSN-105（三共有機合成社製、ジブチル錫ジベンゾエート、固形分40%）2.5g及び10%酢酸15gを混合し、均一に攪拌した後、脱イオン水160gを強く攪拌しながら約15分かけて滴下し、下記表1に示す固形分34%のカチオン電着用クリアーエマルション（f）を得た。

【0065】

【表1】

表1：カチオン電着用エマルション配合

	実施例1 (a)	実施例2 (b)	実施例3 (c)	実施例4 (d)	比較例1 (e)	比較例2 (f)
樹脂 No. 1	87.5					
	(70)					
樹脂 No. 2		87.5				
		(70)				
樹脂 No. 3			87.5			
			(70)			
樹脂 No. 4				87.5		
				(70)		
樹脂 No. 5					87.5	
					(70)	
樹脂 No. 6						68.8
						(55)
キシレンホルム フルデヒド 樹脂 1						15
						(15)
硬化剤	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3
	(30)	(30)	(30)	(30)	(30)	(30)
LSN-105	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
10%酢酸	15	15	15	15	15	15
脱イオン水	158.7	158.7	158.7	158.7	158.7	160
34%エマル ション	297	297	297	297	297	297
	(101)	(101)	(101)	(101)	(101)	(101)

() 内は固形分重量

【0066】顔料分散ペーストの製造

60%の第4級塩化エポキシ樹脂5.83部、チタン白14.5部、カーボンブラック0.4部、体质顔料7.0部及び水酸化ビスマス2.0部に脱イオン水2.24部を加え、十分に攪拌して固形分55.0%の顔料分散ペーストを得た。

【0067】実施例及び比較例

実施例1
カチオン電着用クリアーエマルション(a)297部に、顔料分散ペースト49.8部及び脱イオン水235.7部を加え、固形分20%のカチオン電着塗料No.1を得た。

【0068】実施例2～4及び比較例1～2

実施例1と同様にして、カチオン電着用クリアーエマル*

* ション(b)～(f)のそれぞれに顔料分散ペースト及び脱イオン水を、実施例1と同じ配合割合で加え固形分20%のカチオン電着塗料No.2～No.6を得た。

塗装試験

上記実施例及び比較例で得た各カチオン電着塗料中に、パルボンド#3020（日本バーカライジング社製、商品名、リン酸亜鉛処理剤）で化成処理した0.8×150×70mmの亜鉛メッキ鋼板を浸漬し、これをカソードとして電着塗装を行った（防錆鋼板の塗装電圧：270V）。形成された電着塗膜を、電着熱風乾燥機を用いて170℃で20分間焼き付けた。得られた塗装板の性能試験結果を下記表2に示す。

【0069】

【表2】

19
表2: 試験結果

20

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例5	比較例6
カチオン電着塗料		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6
塗膜性能	つきまわり性(注1)	65%	63%	65%	63%	35%	55%
	防錆用鋼板電着適性(注2)	○	○	○	○	○	×
	防食性(注3)	○	○	○	○	○	△
	耐衝撃性(注4)(単位:cm)	50<	50<	50<	50<	50<	40
	2次付着性(注5)	○	○	○	○	○	△
	耐屈曲性(注6)	○	○	○	○	○	×

【0070】性能試験は下記の方法に従って実施した。
 (注1) つきまわり性：4枚ボックス法による。すなわち、化成処理鋼板(0.8×150×70mm)4板(そのうち3板には中央や下方に直径8mmの円孔を穿つ)を図1(A)に示すようにボックス状に組み立て(各板の間隔20mm)、図1(B)に示すようにして電着浴に浸漬し、上記条件下に電着塗装を行う。AH面は自動車ボディの外板を想定し、FG面は自動車ボディの袋部を想定したものであり、FG面膜厚/AH面膜厚(%)により評価する。

(注2) 防錆用鋼板電着適性：亜鉛メッキ鋼板を電着浴のカソードとして浸漬し、電圧270V、浴温度28℃にて塗装したときのテストピース10×10cm中のピンホールの数をかぞえる。○はピンホールの発生なし、△は3~5個発生、×は10個以上発生、を示す。
 (注3) 防食性：温度170℃で20分間焼き付けることにより得られた各電着塗板に、素地に達するように電着塗膜にナイフでクロスカット傷を入れ、これをJISZ-2371に準じて840時間耐塩水噴霧試験を行い、ナイフ傷からの錆、フクレ幅によって以下の基準で評価した。○は錆、フクレの最大幅がカット部より2mm未満(片側)；△は錆、フクレの最大幅がカット部より2mm以上、3mm未満(片側)でかつ塗面全体にブリスターの発生がみられる；×は錆、フクレの最大幅がカット部より3mm以上でかつ塗面全体にブリスターの発生がみられる、ことを示す。

(注4) 耐衝撃性(デュポン式)：温度170℃で2*

* 0分間焼き付けることにより得られた試験板を、温度20±1℃、湿度75±2%の恒温恒湿室に24時間置いたのち、デュポン衝撃試験器に規定の大きさの受台と撃心を取り付け、試験板の塗面を上向きにして、その間に挟み、次に規定の重さのおもりを撃心の上に落とし、衝撃による塗膜のワレ、ハガレがない最大高さを測定した。

(注5) 2次付着性：前記塗装試験で得た塗装板の塗面にさらに、TP-37グレー(関西ペイント社製、商品名、アミノアルキド系中塗り塗料)及びネオアミラック6000(関西ペイント社製、商品名、アミノアルキド系上塗り塗料)を順次塗装し、焼き付け硬化させた塗板を40℃の温水に240時間浸漬し、2mm角のゴバン目カットを入れたあと、セロテープ(R)剥離試験を行い塗膜の残存割合(残存個数/100)を評価する。○は100/100、△は90~99/100、×は89以下/100、をそれぞれ示す。

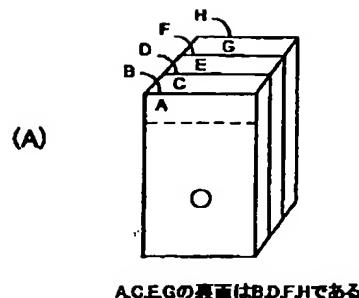
(注6) 耐屈曲性：試験板を温度20±1℃、湿度75±2%の恒温、恒湿室に24時間置いたのち、1~2秒で180°折り曲げを行う。○は折り曲げ部分の表裏両面共に異常のない；×は少なくともどちらかに一方にワレ、ハガレ等の異常のある、ことを示す。

【図面の簡単な説明】

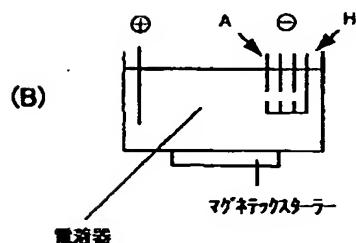
【図1】「4枚ボックス法」によるつきまわり性試験に用いる装置のモデル図であり、A及びH面は自動車車体の外板を想定し、F及びG面は自動車車体の袋部を想定する。

【図1】

4枚本ガス



A,C,E,Gの裏面はB,D,F,Hである



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C 09 D 161/18
163/02
175/04

識別記号

F I

C 09 D 161/18
163/02
175/04

テマコード(参考)

(72) 発明者 飯島 英基

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内F ターム(参考) 4J036 AA02 AC03 AD08 AD21 AF06
AF08 BA02 CA07 CA18 CB04
CB05 CB19 CB22 CD07 JA01
4J038 DA061 DA101 DB061 DB141
DG302 GA07 GA09 HA006
JA35 JA64 JB02 KA03 KA05
LA06 NA03 PA04 PC02

(72) 発明者 神門 孝司

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内